

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5100945号
(P5100945)

(45) 発行日 平成24年12月19日 (2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012.10.5)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 D 207/267 (2006.01) C O 7 D 207/267
B O 1 D 3/14 (2006.01) B O 1 D 3/14 A
B O 1 J 3/00 (2006.01) B O 1 J 3/00 J

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-582283 (P2001-582283)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成13年5月10日 (2001.5.10)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2003-532706 (P2003-532706A)		A
(43) 公表日	平成15年11月5日 (2003.11.5)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/005351		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02001/085682		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成13年11月15日 (2001.11.15)	(74) 復代理人	100114292
審査請求日	平成20年1月24日 (2008.1.24)		弁理士 来間 清志
(31) 優先権主張番号	100 22 988.3	(74) 復代理人	100182545
(32) 優先日	平成12年5月11日 (2000.5.11)		弁理士 神谷 雪恵
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100114890
前置審査			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピロリドンおよびN-ビニルピロリドン残留物を処理するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの製造からの残留物を後処理し、ピロリドンおよびN-ビニルピロリドンを回収するための方法において、ピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの製造からの組み合わせられた残留物を熱分解し、この熱分解は、使用された残留物に基づいて1～10時間の滞留時間で、かつ、180～250℃の範囲の温度でおこない、この際、この残留物は、 γ -ブチロラクトンとアンモニアを反応させてピロリドンを生じさせ、蒸留による精製後に得られた塔底生成物と、ピロリドンとエチンを反応させてN-ビニルピロリドンを生じさせ、蒸留による精製後に得られた塔底生成物を混合した組成を有し、かつ、上記熱分解中に形成される蒸気を凝縮させて、ピロリドンおよびN-ビニルピロリドンを回収する、前記後処理方法。

【請求項 2】

ピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの製造からの残留物を使用する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

組み合わせられた残留物が、ピロリドン残留物とN-ビニルピロリドン残留物との比 0.05：1～2：1で使用される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

熱分解を、1～50 mbar 絶対圧の範囲の圧力で行う、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

ピロリドンおよび／またはN-ビニルピロリドンの製造からの残留物を処理するための方法に関する。

【0002】

ピロリドンは、ブチロラクトンとアンモニアとの反応によって工業的に合成される。ピロリドンは、主に、N-ビニルピロリドンの合成のための中間生成物として使用され、その際、ピロリドンはエチンと反応し、N-ポリビニルピロリドンを生じる。N-ビニルピロリドンは、ポリビニルピロリドンの製造に使用され、化粧品および薬剤中の助剤として使用される。

10

【0003】

今日まで、ピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの製造からの残留物は、それぞれの場合において、酸素供給下で焼却することによって廃棄処理されてきた。廃棄すべき残留物からのピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの従来の回収は技術的に困難であり、かつ経済的観点から実施可能なものではない。

【0004】

本発明の目的は、ピロリドンおよびN-ビニルピロリドン残留物の処理方法を提供することであり、この場合、この方法は、経済的な方法で、残留物からのピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの回収を可能にする。

【0005】

20

これらの目的を達成するために、ピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの製造からの残留物を、別個にかまたは組み合わせて、熱分解をおこなうことが見出された。驚くべきことに、それぞれの残留物において予め存在するよりも、より多くのピロリドンおよび／またはN-ビニルピロリドンが形成され、分離され、その結果、残存する最終残留物の量が著しく減少することが見出された。

【0006】

したがって、本発明は、ピロリドンおよび／またはN-ビニルピロリドンの製造からの残留物を処理するための方法に関し、この場合、この方法は、残留物を熱分解することを特徴とする。特に好ましくは、ピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの製造からの組み合わされた残留物を処理する。本発明の好ましい実施態様は、以下の記載、図面、実施例および従属請求項に示されている。

30

【0007】

図面は、熱分解に引き続いての蒸留および／または凝縮を含む、本発明の好ましい方法を示す。

【0008】

本発明において、ピロリドンの概念は、2-ピロリドン化合物を示し、またこれはブチロラクタムとして公知である。本発明において、N-ビニルピロリドンは、N-ビニル-2-ピロリドンを示す（またはN-ビニルブチロラクタム）。

【0009】

本発明による方法を用いて処理することができる残留物は、特に制限されない。ピロリドンまたはN-ビニルピロリドンの製造中で、その合成生成物からの分離によって得られるすべての残留物に適している。

40

【0010】

有利には、ピロリドンは、工業的に、水の存在下で、高められた圧力および高められた温度、たとえば240℃で、ほぼ定量的変換で、 γ -ブチロラクトンとアンモニアとを反応させることによって製造される。過剰量で使用されるアンモニアおよび水を合成後に分離し、かつ、合成に再循環させる。その後に、有利には、望ましい生成物であるピロリドンについて、2段階蒸留をおこなう。第1段階において、低沸点成分、すなわち、ピロリドンよりも低い温度で沸騰する成分、たとえば、水、アミン成分およびブチロラクトンを分離除去する。第2段階において、不揮発性成分または高沸点成分、すなわち、ピロリドン

50

よりも高い温度で沸騰する化合物を、薄膜蒸発器中で分離除去する。ここで、望ましい生成物であるピロリドン、一般には、99.5%を上廻る純度で（純粋なピロリドン）、塔頂生成物として取り出され、その一方で、不揮発性成分および高沸点成分と一緒にピロリドンの残余量を含む塔底生成物は、廃棄すべきピロリドン残留物を示し、この場合、これは、本発明によって処理することができる。

【0011】

N-ビニルピロリドンを合成するために、純粋なピロリドンを、引き続いてエチンを用いて、適したビニル化触媒、たとえば、ピロリドンカリウムの存在下で、20~70%の部分的変換でビニル化する。このエチンでのビニル化反応は、好ましくは、加圧反応器中でおこなわれる。その後、合成生成物からN-ビニルピロリドンを単離するために、有利には2段階蒸留をおこなう。第1蒸留段階で、好ましくは、減圧下で、高められた温度、好ましくは150~160℃で、低沸点成分、すなわち、N-ビニルピロリドンの沸点よりも低い沸点を有する化合物を、特に過剰量のエチン、水およびアミン成分を分離除去する。第1蒸留段階からの塔底生成物は、第2蒸留段階に導かれる。第2蒸留段階で、塔頂生成物として、約90%の純度を有するN-ビニルピロリドン（粗N-ビニルピロリドン）が得られ、これは、さらに望ましい純度に精製することができる。この第2蒸留段階の塔底生成物は、不揮発性成分および高沸点成分、すなわち、N-ビニルピロリドンの沸点よりも高い沸点を有する化合物と一緒にさらにピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの残留物を含む。第2蒸留段階からの塔底生成物は、全部かまたはその一部が、第3蒸留段階に導かれ、この場合、これは、薄層蒸発器中でおこなわれる。第3蒸留段階からの塔底生成物は、廃棄すべきN-ビニルピロリドン残留物を有し、この場合、これは、本発明による方法で処理されてもよい。第3蒸留段階において、未反応ピロリドンはさらに分離除去され、ビニル化反応中に返送される。

【0012】

好ましくは、ピロリドン残留物は、γ-ブチロラクトンとアンモニアとの反応によって得られる塔底生成物の組成を有しており、特に前記に示したように、蒸留による処理後にピロリドンを生じる。同様に、好ましくは、N-ビニルピロリドン残留物は、ピロリドンとエチンとの反応によって得られる塔底生成物の組成を有しており、特に前記に示したように、蒸留による処理後に、N-ビニルピロリドンを生じる。

【0013】

特に適したピロリドン残留物は、それぞれピロリドン残留物 100質量%に対して、ピロリドン 0~10質量%、特に3.2~4.1質量%、4-(N-ピロリドノ)-n-ブチロニトリル 0.2~3質量%、特に0.8~1.2質量%、ナトリウム 3~15質量%、特に約5質量%、および残分として、有機成分、たとえば、ピロリドンのオリゴマーおよびポリマー、および塩の有機性アニオンを含む。特に適したN-ビニルピロリドン残留物は、それぞれN-ビニルピロリドン残留物 100質量%に対して、N-ビニルピロリドン 0~10質量%、特に1~4質量%、ピロリドン 10~70質量%、特に40~60質量%、エチリデン-N, N'-ビスピロリドン 0~10質量%、特に約1~4質量%、4-(N-ピロリドノ)-n-ブチロニトリル 0~5質量%、特に1~3質量%および残分として有機成分、たとえば、ピロリドンおよび/またはビニルピロリドンのオリゴマーおよびポリマー、酸の有機性アニオンを含む。ピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの残留物は、別個でかまたは混合物として、本発明による方法をおこなってもよく、その際、混合された残留物での使用は特に好ましい。混合された残留物が使用される場合には、これらは、ピロリドン残留物とN-ビニルピロリドン残留物との比 0.05:1~2:1、特に0.1:1~0.3:1で使用され、その際、それぞれ混合された残留物 100質量%に対して、ピロリドン残留物 20質量%とN-ビニルピロリドン残留物 80質量%との比が最も好ましい。したがって、特に適した混合残留物は、それぞれ混合残留物 100質量%に対して、以下の組成を有する：ピロリドン 1~20質量%、特に4.5~13質量%；N-ビニルピロリドン 10質量%未満、特に1質量%未満；エチリデン-N, N'-ビスピロリドン 0~10質量%、特に3.0~

6. 0質量%；4-(N-ピロリドノ)-n-ブチロニトリル 0～8質量%、特に1. 0～4. 0質量%；ナトリウム（イオン） 0. 5～4質量%、特に約2質量%；カリウム（イオン） 5～20質量%、特に約8質量%；および残分として、有機性成分、たとえばピロリドンのオリゴマーおよびポリマーおよび塩の有機性アニオン 特に67～80質量%。

【0014】

本発明によっておこなわれる熱分解は、熱エネルギーの作用下での化合物の分解であり、この場合、これは、かなり厳しい温度条件下での熱分解に関するものであってもよい。本発明によっておこなわれる熱分解の条件には、特に制限はない。熱分解は、高められた温度、特に180～250℃の温度範囲で、特に好ましくは200～230℃の温度範囲で
10
おこなわれる。熱分解は、有利には、減圧下、特に1～50mbar絶対圧、特に好ましくは5～20mbar絶対圧でおこなわれる。適した滞留時間は、当業者によって容易に定められてもよく、その際、有利には、それぞれ使用された残留物に基づいて、1～10時間、好ましくは3～5時間の滞留時間が有利であると見出された。

【0015】

同様に、熱分解を実施するのに適した反応器は特に制限されることはない。これは、当業者に公知のすべての反応器が適している。特に適しているのは、攪拌式反応器またはポンプ循環を有する滞留容器（Verweilkessel）であり、それというのも、これらの装置は、良好な混合を保証するためである。熱分解反応器として最も適しているのは、滞留容器と薄層蒸発器との組み合わせである。さらに、加熱された、自浄作用を有する攪拌機（Disc
20
otherm, Liszt-Dryer）を有する反応器が適している。この熱分解は、連続的にかまたは非連続的におこなわれてもよく、連続法が好ましい。

【0016】

本発明の好ましい態様において、熱分解中で形成される蒸気流を、熱分解の際および／または熱分解の後に、蒸留または精留に導く。この目的に適したカラムは特に制限されることはない。たとえば、パッキングカラム、ランダムパッキングカラムまたはトレーカラムが使用される。蒸留または精留からの塔頂生成物は、凝縮されてもよく、その際、凝縮物の一部分は搬出することが可能であり、かつ残りは、カラム中にランバックとして返送される。この有用生成物であるピロリドンまたはN-ビニルピロリドンは、側面取り出し口
30
でかまたは塔底生成物として取り出すことができ、その際、塔底生成物の一部分は、望ましくない高沸点成分を戻すために、熱分解反応器中に返送させることができる。本発明の他の好ましい態様において、熱分解中で形成された蒸気を、凝縮器中で凝縮させ、その際、得られた凝縮物の一部分を、熱分解反応器中に返送してもよい、または望ましい生成物として取り出してもよく、望ましい場合には、さらに処理することができる。また、熱分解反応からの蒸気の一部のみを凝縮し、かつその残りを前記に記載したように、蒸留または精留に導くことも可能である。

【0017】

さらに好ましい実施態様において、熱分解の後および／または熱分解の際に残存する残留物を反応器から排出し、かつ、適切な方法で、たとえば、粘度を減少させるために、適した希釈剤を用いての希釈で粘度を低くした後に燃焼させることで廃棄処理する。
40

【0018】

本発明による方法は、使用される残留物 100質量%に対して、15～40質量%、特に20～30質量%のピロリドンおよび／またはN-ビニルピロリドンを、熱分解反応からの全蒸留物に基づいて、少なくとも95質量%の純度で得ることが可能である。驚くべきことに、本発明による方法は、残留物中に存在するピロリドンおよび／またはN-ビニルピロリドンの量が得られるだけでなく、さらに、ピロリドンおよび／またはN-ビニルピロリドンのかなりの付加的な量が形成されることが見出された。したがって、本発明による方法を用いて、本来残留物中に存在するよりも多くの望ましい生成物を分離除去することができる。これらは、廃棄すべき残留物の残存する量を、著しい減少に導くものである。したがって、本発明による方法は、ピロリドンおよび／またはN-ビニルピロリドン
50

残留物を廃棄処理する場合の、著しいコストの削減を導く。

【0019】

図は、熱分解に引き続いての蒸留および／または精留を含む、本発明による好ましい方法を示す。残留物1は、熱分解反応器2、たとえば、熱分解蒸発缶（thermolyseblase）に供給される。ここで、残留物の熱分解反応は、減圧下で、かつ高められた温度で、蒸発器3、好ましくは、循環蒸発器からの入熱によっておこなわれる。生じる蒸気4は、部分的にかまたは完全に、凝縮器5中で、真空17下で凝縮される。得られる凝縮物は、管路6を介して、部分的に熱分解反応器2に返送されるか、および／または望ましい生成物として、管路7を介して取り出され、場合によってはさらに処理される。二者択一的方法において、熱分解反応中で形成される蒸気4の全部かまたは一部を、精留カラム8に通過させ、その際、好ましくは、通常のパッキングカラムを使用する。このカラム頭頂部から排出された蒸気9は、凝縮器10中で、真空18を介して凝縮される。凝縮物の一部は、塔頂生成物11として搬出されてもよく、その一方で、残りを、ランバック12としてカラム8中に返送してもよい。望ましいピロリドンおよび／またはN-ビニルピロリドンを含む望ましい生成物流は、側面取り出し13でか、または管路14を介して塔底から取り出されてもよい。側面取り出し口で望ましい生成物流が取り出される場合には、望ましい生成物の純度はより高くなり、これは、一般には、少なくとも95質量%のピロリドンおよび3質量%のビニルピロリドンに達する。残存するカラム搬出物15を、熱分解反応器2に返送し、障害となる高沸点成分を戻す。熱分解後に残存する残留物を、管路16を介して排出し、廃棄する。

10

20

【0020】

本発明は、本発明の好ましい実施態様を示す以下の例によって例証される。

【0021】

実施例

3個の異なる残留物、すなわちピロリドン残留物、N-ビニルピロリドン残留物およびピロリドン残留物とN-ピロリドン残留物との組合わせ物について試験をおこなった。ピロリドン残留物の組成は、それぞれピロリドン残留物 100質量%に対して以下の通りであった：

ピロリドン 3.2～4.1質量%、

4-(N-ピロリドン)-n-ブチロニトリル 0.8～1.2質量%、

ナトリウム（イオン） 約5質量%、および

残分として（ガスクロマトグラフィーでは検出されなかった）、有機性成分（たとえば、ピロリドンのオリゴマーおよびポリマー、塩の有機性アニオン）。

30

【0022】

N-ビニルピロリドン残留物の組成は、それぞれN-ビニルピロリドン残留物 100質量%に対して以下の通りであった：

N-ビニルピロリドン 約0.11質量%、

ピロリドン 約7.5質量%、

エチリデン-N, N'-ビスピロリドン 約6.4質量%、

4-(N-ピロリドン)-n-ブチロニトリル 約0.9質量%、および

残分として（ガスクロマトグラフィーでは検出されなかった）、有機性成分（たとえば、ピロリドンまたはビニルピロリドンのオリゴマーおよびポリマー、塩の有機性アニオン）。

40

【0023】

ピロリドン残留物とN-ビニルピロリドン残留物との組み合わせ物の組成は、それぞれ組み合わせられた残留物 100質量%に対して以下の通りであった：

ピロリドン 4.5～13質量%、

N-ビニルピロリドン 0.1質量%未満、

エチリデン-N, N'-ビスピロリドン 3.0～6.0質量%、

4-(N-ピロリドン)-n-ブチロニトリル 1.0～4.0質量%、

50

ナトリウム（イオン） 約 2 質量％、
カリウム（イオン） 約 8 質量％、および
有機性成分（ガスクロマトグラフィーでは検出されなかった） 67～80 質量％（たとえば、ピロリドンおよびビニルピロリドンのオリゴマーおよびポリマー、塩の有機性アニオン）。

【0024】

これらの残留物は、熱分解と同時に蒸留をおこなう際に、圧力、温度、滞留時間および混合に関する同一の条件下で、以下のようにしておこなわれた。

【0025】

金属攪拌器を備えた 2 l の四首フラスコ中に、新鮮な残留物 1500 g（約 130℃で）を計量供給した。四首フラスコ上に、5 mm のガラスリング、手動制御のカラムトップおよび 500 ml の留出物受け（一首フラスコ）を有するパッキングカラム（高さ 20 cm；直径 3 cm）を置き、かつ、残留物を、160～170℃に、油浴（シリコンオイル）によって加熱した。その後、金属攪拌機を可動し、かつ、回転羽根式真空ポンプを用いて、注意深く、1～3 mbar の真空を適用させた。温度はゆっくりと、カラム頂部において、十分な還流が確立されるまで上昇させた。1 時間の後にすべての還流下で、還流比 3：1 で、第 1 画分を留去した。約 220℃の塔底温度で、もうこれ以上の留出物がみられなくなるやいなや第 1 画分の蒸留を停止した。第 2 画分を単離するために、塔底の温度を、油浴への浸漬によって約 180℃の温度に冷却し、真空を窒素で相殺し、かつカラムを、250 ml の留出物受けを有する簡単な蒸留装置で（リービヒ冷却器を有するクライゼンアタッチメント）置き換えた。1～3 mbar の真空に再度適用した後に、第 2 画分を留去し、最終温度を約 240℃にした。

【0026】

それぞれの残留物から得られた 2 つの画分を分析し、以下の表に示された望ましい生成物の収率が得られた。表中で、使用された残留物量に基づく全留出物、留出物中でみられる望ましい生成物の濃度、および相当する望ましい生成物の収率を記載した。すべての結果は、それぞれの第 1 画分および第 2 画分の全てに基づくものである。

【0027】

【表 1】

第1表：種々の残留物の熱分解

	ピロリドン残留物	N-ビニルピロリドン残留物	ピロリドン残留物およびN-ビニルピロリドン残留物
全留出物（質量％）	38	31.2	35.8
γ-ブチロラクトン（質量％）	7.9	-	-
ピロリドン（質量％）	37.1	73.4	69.8
N-ビニルピロリドン（質量％）	-	10.0	10.3
Σ その他（質量％）	55.0	16.6	19.9
望ましい生成物の収率（質量％）	14.1	26.0	28.7

10

20

【0028】

表から明らかであるように、それぞれの出発材料の定量分析によって期待されるよりも多くの望ましい生成物が、すべての残留物中で分離された。したがって、組み合わされた残留物の場合に、分離されたピロリドンおよびN-ビニルピロリドンの量は、それぞれの場合において、使用された組み合わせ残留物に基づいて、ピロリドン含量 25%およびN-ビニルピロリドン含量 3.7%に相当する。しかしながら、使用された残留物は、13質量%未満のピロリドンおよび0.1質量%未満のビニルピロリドンを含有しており、予測される量の少なくとも2倍であるといった相違に関しては、熱分解中に形成された望ましい生成物によるものとされる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による好ましい方法を示す概略図。

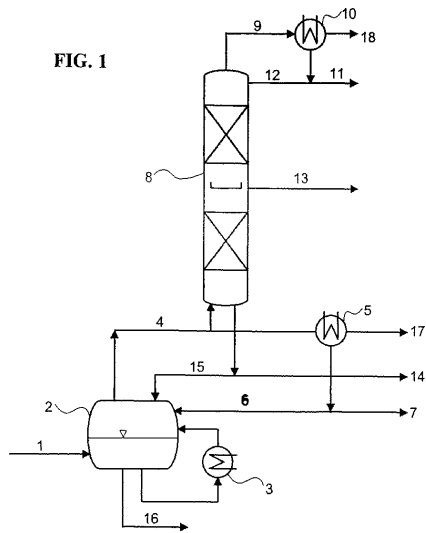
【符号の説明】

1 残留物、 2 熱分解反応器、 3 蒸発器、 4 蒸気、 5 凝縮器、 6 管路、 7 管路、 8 精留カラム、 9 蒸気、 10 凝縮器、 11 塔頂生成物、 12 ランバック、 13 側面取り出し、 14 管路、 15 カラム搬出物、 16 管路、 17 真空、 18 真空

40

【図 1】

FIG. 1



フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (72)発明者 ヘルベルト ヘルフェルト
ドイツ連邦共和国 フランケンタール アンゼルクムーフォイアーバッハーシュトラッセ 3
- (72)発明者 マーティン シュミットーラッデ
ドイツ連邦共和国 バインダースハイム ベートーヴェンシュトラッセ 19
- (72)発明者 ゲルハルト ラクア
ベルギー国 カペレン ダーリアラーン 8
- (72)発明者 ウルリヒ アイデン
ドイツ連邦共和国 キンデンハイム アム キルヒライン 3
- (72)発明者 シュテファン ショル
ドイツ連邦共和国 パート デュルクハイム ヴェルスリング 62
- (72)発明者 クリストフ ユーブラー
ドイツ連邦共和国 マンハイム ウー 6, 30

審査官 田村 聖子

- (56)参考文献 特表平05-500658 (JP, A)
特開平06-228088 (JP, A)
特開平06-228089 (JP, A)
特開昭53-137957 (JP, A)
特開2001-122854 (JP, A)
S. K. Kakar, Thermal decomposition of polypyrrolidone in the solid state, Textile Research Journal, 1976年, 46(10), 776-778頁
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D、B01D
CAplus(STN)